



TITLE:

シリコンの負膨張係数

AUTHOR(S):

石田, 郁二

CITATION:

石田, 郁二. シリコンの負膨張係数. 物性研究 1974, 22(5): 465-499

ISSUE DATE:

1974-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88834>

RIGHT:

シリコンの負膨張係数

京大理 石 田 郁 二

ダイヤモンド構造の半導体に於ける負膨張係数の発見が、D. F. Gibbon¹⁾ によってなされて以来、実験的^{2) 3)} にも、理論的^{4) 5) 6)} にも、多くの研究がなされた。

これらの異常性は、熱膨張係数(α)の代りに、平均化された Gruneisen 定数($\langle r \rangle$)の温度依存性を議論する方が、便利である。というのは、熱膨張係数(α)、等温圧縮率(κ)、定積比熱(C_V)、系の体積(V)を使うと、

$$\langle r \rangle = \frac{\alpha \cdot V}{C_V \cdot \kappa} \quad (1.1)$$

なる関係があり、しかも、 C_V 、 V 、 κ が、全温度領域で正值なので、 α の符号は、直ちに、 $\langle r \rangle$ の符号と解釈できるからである。

そこで、R. H. Call 達²⁾ の測定した $\langle r \rangle$ の温度依存性を、Debye 温度(θ)ではかって、Si と Ge の $\langle r \rangle - T/\theta$ 関係を示したものが、第一図である。

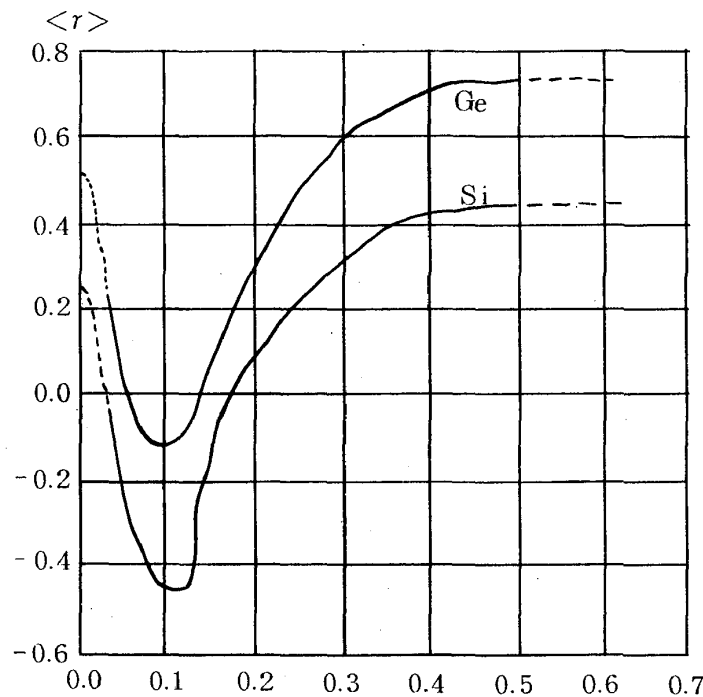


図1 平均化された Gruneisen 定数⁽²⁾ $\theta_{\text{Si}} = 650^\circ \text{K}$, $\theta_{\text{Ge}} = 375^\circ \text{K}$

石田郁二

この実験の定性的な議論を, quasi-harmonic 近似で行うと, 平均化された Gruneisen 定数は,

$$\langle r \rangle = \frac{\sum_{j=1}^6 \sum_q r_j(q) \cdot (\hbar \omega_j(q) / 2k_B T)^2 \cdot \{ \sinh(\hbar \omega_j(q) / 2k_B T) \}^{-2}}{\sum_{j=1}^6 \sum_q (\hbar \omega_j(p) / 2k_B T)^2 \cdot \{ \hbar \omega_j(q) / 2k_B T \}^{-2}} \quad (1.2)$$

として求められる。但し, $\omega_j(q)$ は, 分枝 j , 波数 q の固有振動数であり, 固有振動数の Gruneisen 定数は,

$$r_j(q) = - \frac{d \ln \omega_j(q)}{d \ln \Omega} \quad (1.3)$$

として定義され, Ω は, 単位胞の体積である。

(1.1) 式は, $r_j(q)$ を除く全ての量が正であるから, $\langle r \rangle$ が, 定まった温度領域で, 負になるために, 少なくとも, いくつかの規準振動数の Gruneisen 定数が, 次の条件を満足しなければならない。

$$\frac{d \omega_j(q)}{d \Omega} > 0 \quad (1.4)$$

この条件を知るために, 我々は, まず, Si 結晶の規準振動数を, 具体的に, 知らねばならない。最近, R. M. Pick 達⁷⁾ は電子論から出発した微視的な格子振動論を, 半金属で確立し, その後, R. M. Martin⁸⁾ が, この理論を, Si 結晶に応用した。その要旨は, 電子による遮蔽効果を, すべて, 逆誘電率内に押し込めた一般論を作り, それに基づいて, いわゆるボンド電荷モデルを導き, 振動子の分散関係を計算する。そうすると音響型横波振動数の安定化の原因が, ボンド電荷 (Q) にあることが指摘される。単純なボンド電荷モデルに於いては, $[1.0.0]$ 方向の X 点での音響型横波振動数 ($\omega_{TA}(X)$) は, ボンド電荷 (Q) に比例し,

$$\omega_{TA}(X) = 41.17 \times Q \quad (Q \simeq 0.1) \quad (1.5)$$

($\times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$)

Q を考慮しなければ, 純虚数になる $\omega_{TA}(X)$ が, これによって安定化することを結論している。

この点は, Gruneisen 定数を理解する鍵として, 特に, 重要である。というのも, ボン

ド電荷の体積変化が、熱膨張に際し、正であれば、 $r_{TA}(X)$ は、負になることが示せるからである。

この条件は、§ 3. で確認される結果、 $\langle r \rangle$ の負温度依存性が、このボンド電荷の体積変化の正值によって、一部分、理解される。

そこで、この論文に於いては、この推論に基づいて、ボンド電荷モデルを使って、平均化された Gruneisen 定数を定量的に計算し、かつ、Si の負膨張係数の起源が、音響型横波振動の安定性に関連したボンド電荷の体積変化の正值によることを示したい。これを示すのに、次の方法で、計算を進めていくことにする。

§ 2. では、Shaw ポテンシャル⁹⁾ を使った擬ハミルトニアン⁹⁾ の解として、等方的なバンドギャップモデルの電子バンド構造を仮定し、そして、Heine Jones 理論流¹⁰⁾ に、ボンド電荷を適切に導入する近似を行って、ボンド電荷モデルの断熱ポテンシャルを、単純金属電子論と同様に、二次の摂動計算で求める。

§ 3. では、格子振動と Gruneisen 定数に必要な基本量、(例えば、バンド・ギャップ、ボンド電荷、並びに、それらの体積変化) が、数値的に計算される。

§ 4. では、ボンド電荷をパラメーターに取って、振動子の分散関係を、数値的に計算する。

§ 5. では、ボンド電荷の体積変化をパラメーターに取って、Gruneisen 定数を計算し、続いて、比熱、及び、平均化された Gruneisen 定数を計算する。

§ 6. では、負膨張係数の起源を考え、そして、これらの計算結果の結果を示して、簡単な討論を行う。

§ 2; ボンド電荷モデルによる断熱ポテンシャル

Born Oppenheimer 近似¹¹⁾ が、ダイヤモンド構造物質内のイオン電子系に使われる時、イオン電子系に使われる時、イオンの質量を無限大として計算した自由エネルギー、即ち、断熱ポテンシャルが、イオン位置のみの函数として、

$$F = -k_B T \cdot \ln \text{Tr} \exp(-H/k_B T) \quad (2 \cdot 1)$$

と、与えられる。

このハミルトニアンは、余りに、一般的過ぎるので、まず初めに、次の三つの仮定を

石田郁二

行う。

- (1) 内部殻電子は、イオンと共に動く。
- (2) 内部殻の波動関数は重ならない。
- (3) 最外殻電子、即ち、価電子の感ずる電子イオンのクーロンポテンシャルの代りに、Shawポテンシャルを使う。

これは、イオン芯の半径(r_C)を使うこと。

$$\begin{aligned} v_{e-i}(r) &= \frac{-Ze^2}{r_C} & ; \quad r < r_C \\ &= \frac{-Ze^2}{r} & ; \quad r > r_C \end{aligned} \quad (2.2)$$

として定義される。一般に、擬ポテンシャルを使うと、イオン電荷に対して、電荷補正を行わなければならない¹²⁾ が、Si結晶の場合、イオン芯の半径が小さいので、その補正は、無視できる。⁸⁾ 従って、イオンの質量(M)を、無限大に取った擬ハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} H = & \frac{1}{2m} \sum_{\tau\alpha} P_{\tau\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\ell\kappa} \sum_{\ell'\kappa'} \frac{Z^2 e^2}{|\mathbf{R}_{(\kappa)}^{(\ell)} - \mathbf{R}_{(\kappa')}^{(\ell')}|} - \sum_{\ell\kappa} \sum_{\tau} v_{e-i}(\mathbf{r}_{\tau} - \mathbf{R}_{(\kappa)}^{(\ell)}) \\ & + \frac{1}{2} \sum_t \sum_u \frac{e^2}{|\mathbf{r}_t - \mathbf{r}_u|} \quad (t \neq u) \end{aligned} \quad (2.3)$$

として定義される。第一項は、電子の運動エネルギー。 m が、電子の質量。 $P_{\tau\alpha}$ が、 t 番目電子の α 成分の運動量を表わす。第二項は、イオンのクーロン相互作用エネルギー。 $\mathbf{R}_{(\kappa)}^{(\ell)}$ が、第 ℓ 番目単位胞内の κ 番目のイオン位置ベクトル。 $Z=4$ が、イオン当りの価電子数を表わす。第三項は、Shawポテンシャルの電子イオン相互作用エネルギーを表わす。最後の項は、電子のクーロン相互作用エネルギー。 \mathbf{r}_t が、 t 番目電子の位置ベクトルを表わす。

つぎに、仮定(4)を行う。

- (4) $T = 0^\circ \text{K}$ での(2.3)式の固有値問題の解として、いわゆる等方的なバンドギャップモデルの電子バンド構造を仮定する。¹³⁾

一般に、この波動関数は、

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad ; \quad \epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \gtrless \epsilon_F \pm \frac{E_g}{2} \quad (2.4)$$

$$(|\mathbf{k}| < k_0, |\mathbf{k}| > 2k_F - k_0)$$

$$= \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \ell(\mathbf{r}) \quad ; \quad \epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_F - \frac{E_g}{2} \quad (2.5)$$

$$(k_0 < |\mathbf{k}| < k_F)$$

$$= \phi_{\mathbf{k}_F}^+(\mathbf{r}) \quad ; \quad \epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_F + \frac{E_g}{2} \quad (2.6)$$

$$(k_F < |\mathbf{k}| < 2k_F - k_0)$$

として記述される。(2.4)式は、波数表示の k_0 状態までの電子が、自由電子的であることを示し、(2.5)式は、 $S \cdot P^3$ 共鳴のために、価電子帯の全部の電子を、自由電子とみなして定義したフェルミエネルギー (ϵ_F) を境にして、バンドギャップ (E_g) が形成される時、フェルミ面の低エネルギー側に対応する波動函数であり、(2.6)式は、その上側に対応する波動函数である。

(2.5)式の波動函数の空間分布函数の干渉効果を調べると、最近接イオン間の中点に、空間的に広がったボンド電荷が現れる。これを第 ℓ 番目単位胞内の κ 番目イオンに属する ρ 番目のボンド電荷の位置ベクトル ($\mathbf{r}_{\kappa\rho}^\ell$) 上に、点電荷 (Z_{HJ})¹⁰⁾ が局在していると、Heine Jones は考えたが、ここでは、さらに、次の仮定(5)を行う。

(5) (2.5)式のエネルギー状態にある電子が、全て、点電荷 (Q) を構成する。即ち、

$$\sum_{\mathbf{k}=k_0}^{k_F} (\phi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) + b^+(\mathbf{r})) \cdot (\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + b(\mathbf{r})) = \sum_{\ell\kappa\rho} Q \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\kappa\rho}^\ell) \quad (2.7)$$

と仮定し、このボンド電荷と、Heine Jones のボンド電荷は、

$$Z_{HJ} = 2Q = \frac{v_a^*(\mathbf{G}_{111}) \cdot V_{eff}(\mathbf{G}_{220}) \cdot n_e^a(E_F)}{8\sqrt{2}\{\epsilon(\mathbf{G}_{110}) - \epsilon(\mathbf{G}_{001})\}} > 0 \quad (2.8)$$

$$V_{eff}(\mathbf{G}_{220}) = -v_a^*(\mathbf{G}_{220}) - \frac{v_a^*(\mathbf{G}_{111})^2}{\epsilon(\mathbf{G}_{110}) - \epsilon(\mathbf{G}_{001})} < 0 \quad (2.9)$$

$$v_a^*(\mathbf{G}_{111}) = \frac{v_a(\mathbf{G}_{111})}{\epsilon_H(\mathbf{G}_{111})} < 0 \quad (2.10)$$

$$n_e^a(\epsilon_F) = \frac{3Z}{2\epsilon_F} = \frac{6}{\epsilon_F} \quad (2.11)$$

$$E_g = 2 |V_{\text{eff}}(\mathbf{G}_{220})| \quad (2.12)$$

の関係で結ばれていると仮定する。

ここで使った記号は、Heine Jones 理論と同一である。 $V_{\text{eff}}(\mathbf{G}_{220})$ は、 $S \cdot P^3$ 共鳴で、バンド キャップを形成するための有効ポテンシャルであり、 $v_a^*(\mathbf{G}_{111})$ は、孤立原子を遮蔽した Shaw ポテンシャルの逆格子ベクトル点 ($\mathbf{G}_{111} = \frac{2\pi}{a}(1,1,1)$) のフーリエ成分であり、 $\epsilon_H(\mathbf{G}_{111})$ は、Hubbard 近似の誘電率であり、 $n_e^a(\epsilon_F)$ は、イオン当りに換算された電子のフェルミ面密度である。

仮定(4)と(5)を使うと、 $T \simeq 0^\circ \text{K}$ で、価電子帯に占められた電子の空間分布関数は、

$$\begin{aligned} \rho_0(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_F} \psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_0} \phi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \sum_{\ell \neq 0} Q \sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\ell \neq 0}^\ell) \end{aligned} \quad (2.13)$$

として計算される結果、価電子帯の電子は、ボンド電荷を形成するための電子と、自由電子部分とに、完全に、分離したことになる。

従って、イオン当りの自由電子は、

$$Z^* = Z - 4Q \quad (2.14)$$

であり、イオン当りのボンド電荷量は、 $4Q$ なので、イオン当りの電子数は、 Z となるから、イオンセル(Ω_a)内では、電荷の中和条件がみたされていると知られる。

そこで、上の五つの仮定を使って、(2.1)式の断熱ポテンシャルを以下で計算することにしよう。

第二量子化表現を行なった系内の電子状態は、(2.4)～(2.6)式の波動関数を使うと、

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (a_{\mathbf{k}} ; \text{消滅演算子}) \quad (2.15)$$

として表わせるから、(2.3)式の擬ハミルトニアンは、容易に、第二量子化される。

(2・13)式の電子密度の対角成分から、ボンド電荷を通じての相互作用が、ハミルトニアン内に現われる結果、断熱ポテンシャルは、

$$F = F_{I-I} + F_{I-B} + F_{B-B} + F_{Band} + F_g + F_1 \quad (2 \cdot 16)$$

としてまとめられる。(2・16)式内の各構成要素は、次のようにして計算される。

F_{I-I} , F_{I-B} , と F_{B-B} のそれぞれは、イオン間、イオンボンド間、及び、ボンド間のクーロン相互作用エネルギーであり、これらのエネルギーは、一様な電子雲内にひたったイオン電荷とボンド電荷の電荷間に働く静電的なクーロン相互作用エネルギーと考えて、Fuchs の方法¹⁵⁾ で計算する。

F_{Band} は、バンド構造エネルギーであり、これは、単純金属の電子論での取り扱い方と同じ方法で、電子間に働くクーロン相互作用を通じての自由電子密度のゆらぎを自己無撞着に考慮すると、遮蔽された有効電子イオン相互作用が、ハミルトニアン内に現われるから、これを二次の摂動論¹⁶⁾ で計算する。

F_g は、電子ガスエネルギー¹⁷⁾ であり、これは、電子の運動エネルギー、交換エネルギー及び、高次の相関エネルギーである。

F_1 は、擬ハミルトニアン内の静電的なクーロン相互作用内に、Shaw ポテンシャルの相互作用と考えて Fuchs の方法で計算したために生じる補正エネルギーである。

これらの詳しい計算の仕方は、Appendix A で示すことにして、(2・16)ポテンシャルの各構成要素の結果を、以下に示す。

(i) イオン間のクーロン相互作用エネルギー

$$\begin{aligned} F_{I-I} = & \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{P} \neq 0} v_{i-i}(\mathbf{P}) \cdot \exp(-\mathbf{P}^2 / 4\eta^2) \cdot |S(\mathbf{P})|^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\ell\kappa} \sum_{\ell'\kappa'} \frac{Z^2 e^2 \operatorname{erf}\{\eta|\mathbf{R}(\ell_{\kappa}) - \mathbf{R}(\ell'_{\kappa'})|\}}{|\mathbf{R}(\ell_{\kappa}) - \mathbf{R}(\ell'_{\kappa'})|} \quad (2 \cdot 17) \\ & - 2N \left\{ \frac{\eta Z^2 e^2}{\sqrt{\Pi}} + \frac{\Pi Z^2 e^2}{2 \eta^2 \Omega_a} \right\} \end{aligned}$$

$$v_{i-i}(\mathbf{P}) = \frac{4 \pi Z^2 e^2}{\Omega \mathbf{P}^2} \quad (2 \cdot 18)$$

$$S(\mathbf{P}) = \frac{1}{N} \sum_{\ell \kappa} \exp(i \mathbf{P} \cdot \mathbf{R}(\ell_{\kappa})) \quad (2 \cdot 19)$$

$v_{i-i}(\mathbf{P})$ は、イオン間のクーロンポテンシャルのフーリエ成分。 $S(\mathbf{P})$ は、イオンの構造因子。 $\text{erf}(\chi)$ は、エラー関数。 η は、Ewaldの方法で計算したために導入された任意パラメーターである。

(ii) イオンボンド間の相互作用エネルギー

$$F_{I-B} = N \sum_{\mathbf{p} \neq 0} v_{i-\ell}(\mathbf{P}) \cdot S_{\ell}(\mathbf{P}) \cdot \exp(-\mathbf{P}^2/4\eta^2) \cdot |S(\mathbf{P})|^2 \\ - \sum_{\ell \kappa} \sum_{\ell' \kappa'} \frac{Z Q e^2 \cdot \text{erf}\{\eta |\mathbf{R}(\ell_{\kappa}) - \mathbf{r}_{\kappa' \rho'}^{\ell'}|\}}{|\mathbf{R}(\ell_{\kappa}) - \mathbf{r}_{\kappa' \rho'}^{\ell'}|} \quad (2 \cdot 20)$$

$$+ 2N \left\{ \frac{8 \eta Z Q e^2}{\sqrt{\pi}} + \frac{4 \pi Z Q e^2}{\eta^2 \Omega_a} \right\}$$

$$v_{i-\ell}(\mathbf{P}) = - \frac{4 \pi Z Q e^2}{\Omega \mathbf{P}^2} \quad (2 \cdot 21)$$

$$S_b(\mathbf{P}) = 4 \cos(P_x \tau_x) \cdot \cos(P_y \tau_y) \cdot \cos(P_z \tau_z)$$

$$+ 4i \sin(P_x \tau_x) \cdot \sin(P_y \tau_y) \cdot \sin(P_z \tau_z)$$

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{a}{8} (1, 1, 1) \quad (2 \cdot 22)$$

$v_{i-\ell}(\mathbf{P})$ は、イオンボンド間のクーロン相互作用のフーリエ成分。 $S_b(\mathbf{P})$ は、単位胞内のイオンから見たボンド電荷の構造因子。 $\boldsymbol{\tau}$ は、イオンから見たボンド電荷の位置ベクトルである。

(iii) ボンド間のクーロン相互作用エネルギー

$$\begin{aligned}
F_{B-B} = & \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} v_{b-\ell}(\mathbf{p}) \cdot |S_{\ell}(\mathbf{p})|^2 \cdot \exp(-\mathbf{p}^2/4\eta^2) \cdot |S(\mathbf{p})|^2 \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\ell\kappa\rho} \sum_{\ell'\kappa'\rho'} \frac{Q^2 e^2 \operatorname{erf}\{\eta \cdot |\mathbf{r}_{\kappa\rho}^{\ell} - \mathbf{r}_{\kappa'\rho'}^{\ell'}|\}}{|\mathbf{r}_{\kappa\rho}^{\ell} - \mathbf{r}_{\kappa'\rho'}^{\ell'}|} \\
& - 2N \left\{ \frac{4\eta^2 Q^2 e^2}{\sqrt{\Pi}} + \frac{2\Pi Q^2 e^2}{\eta^2 \Omega_a} \right\} \quad (2 \cdot 23)
\end{aligned}$$

$$v_{b-\ell}(\mathbf{p}) = \frac{4\Pi Q^2 e^2}{\Omega \mathbf{p}^2} \quad (2 \cdot 24)$$

$v_{b-\ell}(\mathbf{p})$ は、ボンド間のクーロン相互作用のフーリエ成分である。

(V) バンド構造エネルギー

$$\begin{aligned}
F_{\text{Band}} = & -\frac{N}{2} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \frac{\epsilon_H^*(\mathbf{p}) - 1}{(1 - f_H^*(\mathbf{p})) \cdot v_{e-e}(\mathbf{p}) \cdot \epsilon_H^*(\mathbf{p})} \\
& \times |v_{e-i}(\mathbf{p}) + v_{e-b}(\mathbf{p}) \cdot S_b(\mathbf{p})|^2 \cdot |S(\mathbf{p})|^2 \quad (2 \cdot 25)
\end{aligned}$$

$$v_{e-i}(\mathbf{p}) = \frac{-4\Pi Z e^2 \sin(r_C |\mathbf{p}|)}{\Omega r_C |\mathbf{p}|^3} \quad (2 \cdot 26)$$

$$v_{b-e}(\mathbf{p}) = \frac{4\Pi Q e^2}{\Omega |\mathbf{p}|^2} \quad (2 \cdot 27)$$

$$v_{e-e}(\mathbf{p}) = \frac{4\Pi e^2}{\Omega |\mathbf{p}|^2} \quad (2 \cdot 28)$$

$$\epsilon_H^*(\mathbf{p}) = 1 + \frac{4\Pi Z^* e^2}{\Omega_a \cdot \mathbf{p}^2 \cdot (\frac{2}{3} \epsilon_0)} \cdot (1 - f_H^*(\mathbf{p})) \cdot \left\{ \frac{1}{2} + \right.$$

$$\left. \frac{4k_0^2 - \mathbf{p}^2}{8|\mathbf{p}| \cdot k_0} \cdot \ln \left| \frac{2k_0 + |\mathbf{p}|}{2k_0 - |\mathbf{p}|} \right| \right\} \quad (2 \cdot 29)$$

$$\epsilon_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}, \quad Z^* = \frac{k_0^2}{3\Pi^2} \Omega_a \quad (2 \cdot 30)$$

$$k_S^{*2} = \frac{4 \pi e^2 n_e^a (\epsilon_0)}{\Omega_a} = \frac{6 \pi Z^* e^2}{\Omega_a \cdot \epsilon_0} \quad (2 \cdot 31)$$

$$f_H^* (\mathbf{P}) = \frac{\mathbf{P}^2}{2 (\mathbf{P}^2 + k_0^2 + k_S^{*2})} \quad (2 \cdot 32)$$

$v_{e-i}(\mathbf{P})$ は, Shawポテンシャルのフーリエ成分。 $v_{e-b}(\mathbf{P})$ は, 電子ボンダ相互作用のフーリエ成分。 $v_{e-e}(\mathbf{P})$ は, 電子用のクーロンポテンシャルのフーリエ成分。

仮定(5)のために価電子バンド内の自由電子の数が, (2・14)式の制約をうける効果は, バンド構造エネルギー内に於いて, Hubbard 近似の誘電率 ($\epsilon_H^*(\mathbf{P})$) のみに含まれる。その補正効果が, 自由電子の最大エネルギー, 及び, 原子当りの自由電子数として, (2・30) 式で表わされる。そして, $f_H^*(\mathbf{P})$ は, Hubbard 近似に伴う交換相互作用補正であり, k_S^{*2} は, Thomas 半径である。

(V) 電子ガス エネルギー

r_e を, 一電子の占める体積の半径として,

$$\frac{4 \pi r_e^3}{3} = \frac{\Omega_a}{Z^*} \quad (2 \cdot 33)$$

と定義し, Bohr 半径 ($a_B = \frac{\hbar^2}{m e^2}$) の割合を

$$r_s = r_e / a_B \quad (2 \cdot 34)$$

と定義した無次元量の変数 (r_s) を使って, 電子ガス エネルギーを求めると

$$F_g = 2 N Z^* \left\{ \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} + 0.062 \ln r_s - 0.096 \right\} \\ \times 13.5 \times 10^{-12} \text{ erg} \quad (2 \cdot 35)$$

として計算される。

(V) 補正エネルギー

$$F_1 = 2 N \times \frac{\pi r_c Z^* Z c^2}{3 \Omega_a} \quad (2 \cdot 36)$$

§ 3. ; ボンド電荷とその体積変化率

格子振動で重要な役割をはたす基本量に、(i)バンドギャップに関連したボンド電荷があり、Gruneisen定数の負温度依存性を解釈する鍵と考えられる基本量として、(ii)ボンド電荷の体積変化があるので、Shawポテンシャルを使って、これらの量を、幾分、詳しく調べてみよう。

これらの諸量は、ボンド電荷の概念が導入される以前の値なので、この中に含まれるHubbardの誘電率は、断熱ポテンシャルで求めた(2・29)式と幾分異なっていて、次のように、

$$\epsilon_H(\mathbf{P}) = 1 + \frac{4 \pi Z e^2}{\Omega_a \mathbf{P}^2 \left(\frac{2}{3} \epsilon_F\right)} \cdot (1 - f_H(\mathbf{P})) \cdot \Pi(\mathbf{P}) \quad (3 \cdot 1)$$

$$\Pi(\mathbf{P}) = \frac{1}{2} + \frac{4 k_F^2 - \mathbf{P}^2}{8 |\mathbf{P}| \cdot k_F} \cdot \ln \left| \frac{2 k_F + |\mathbf{P}|}{2 k_F - |\mathbf{P}|} \right| \quad (3 \cdot 2)$$

$$f_H(\mathbf{P}) = \frac{\mathbf{P}^2}{2 (\mathbf{P}^2 + k_F^2 + k_S^2)} \quad (3 \cdot 3)$$

$$k_S^2 = \frac{6 \pi Z e^2}{\Omega_a \cdot \epsilon_F} \quad (3 \cdot 4)$$

定義される。

一方、Shawポテンシャルのイオン芯半径は、Heine Abarenhovポテンシャル($v_{HA}^{(a)}(q)^{8)18)}$ の最小波数 q_0 値で、 $v_{HA}^{(a)}(q_0) = 0$ の値が一致するように、

$$v^{(a)}(\mathbf{P}) = \frac{-4 \pi Z e^2 \sin(r_C |\mathbf{P}|)}{\Omega_a r_C |\mathbf{P}|^3} \quad (3 \cdot 5)$$

$$r_C = 1.12 \text{ \AA}$$

として決められる。

(3・1)式の誘電率、及び、遮断された孤立イオンのShawポテンシャルの逆格子点 G_{111} と G_{220} での数値を、表1に示しておいたので、(2・12)式のバンドギャップは、 $E_g = 2.56 \times 10^{-12}$ ergとして求め、(2・8)式のボンド電荷は、 $Q = 0.022$ として求まる。

表 1 ; 逆格子点の特殊な点での物理定数 ;

逆格子点	$\epsilon_{\text{Penn}}(\mathbf{G})^{13)}$	$\epsilon_{\text{HA}}(\mathbf{G})^{12)}$	$v_a^{*\text{HA}}(\mathbf{G})^{8) 18)}$	$v_a^*(\mathbf{G})$	$\Omega \frac{d}{d\Omega} v_a^*(\mathbf{G})$
$\mathbf{G}_{000} = \mathbf{O}$	12. 0	∞	- 13. 3	- 13. 3	8. 9
\mathbf{G}_{111}	1. 9	2. 0	- 3. 4	- 2. 4	- 1. 2
\mathbf{G}_{220}	1. 2	1. 2	- 1. 0	- 0. 56	- 1. 5

$\epsilon_{\text{Penn}}(\mathbf{G})^{13)}$; Penn モデルの誘電率, $\epsilon_{\text{HA}}(\mathbf{G})$; Hubberd 近似の誘電率,
 $v_a^{*\text{HA}}(\mathbf{G})^{8) 18)}$; Penn の誘電率で遮蔽された Heine Abarenkov の原子当りの
ポテンシャル (単位・ 10^{-12} erg), $v_a^*(\mathbf{G})$; 遮蔽された原子当りの Shaw = ポ
テンシャル (単位・ 10^{-12} erg), $\Omega \frac{d}{d\Omega} v_a^*(\mathbf{G})$; Shaw = ポテンシャルの体積
変化 (単位・ 10^{-12} erg)

次に, ボンド電荷の体積変化値を計算するために, それに必要な Hubbard 近似の誘電
率の体積変化を調べることにする。体積変化を計算する場合, 逆格子ベクトル, 電子の
運動量, 及び, 運動エネルギーの体積変化に注意すれば,

$$\Omega \frac{d}{d\Omega} \epsilon_H(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \left\{ -\frac{1}{3} + \frac{2(\mathbf{q} + \mathbf{G} \cdot \mathbf{G})}{3|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} - \frac{\Omega}{1 - f_H(\mathbf{q} + \mathbf{G})} \frac{d}{d\Omega} f_H(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \right. \\ \left. + \frac{\Omega}{\Pi(\mathbf{q} + \mathbf{G})} \frac{d}{d\Omega} \Pi(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \right\} \cdot \{ \epsilon_H(\mathbf{q} + \mathbf{G}) - 1 \} \quad (3.6)$$

$$\Omega \frac{d}{d\Omega} \Pi(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \frac{\{ (\mathbf{q} + \mathbf{G} \cdot \mathbf{G}) - |\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2 \}}{6|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \cdot \\ \left\{ 1 + \frac{4k_F^2 + |\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2}{4k_F|\mathbf{q} + \mathbf{G}|} \ln \left| \frac{2k_F + |\mathbf{q} + \mathbf{G}|}{2k_F - |\mathbf{q} + \mathbf{G}|} \right| \right\} \quad (3.7)$$

$$\Omega \frac{d}{d\Omega} f_H(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \frac{(k_F^2 + k_S^2) \cdot \{ |\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2 - (\mathbf{q} + \mathbf{G} \cdot \mathbf{G}) \} - 0.5 k_S^2 |\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2}{3 \{ |\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2 + k_F^2 + k_S^2 \}^2} \quad (3.8)$$

として, 簡単に計算できる。

遮蔽された孤立原子の Shaw ポテンシャルの体積依存性は,

$$\Omega \frac{d}{d\Omega} v_a^* (\mathbf{q} + \mathbf{G}) = v_a^* (\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \left\{ \frac{\Omega}{v_a (\mathbf{q} + \mathbf{G})} \frac{\Omega}{d\Omega} v_a (\mathbf{q} + \mathbf{G}) - \frac{d \ln \epsilon_H (\mathbf{q} + \mathbf{G})}{d \ln \Omega} \right\} \quad (3 \cdot 9)$$

$$\Omega \frac{d}{d\Omega} v_a (\mathbf{q} + \mathbf{G}) = -v_a (\mathbf{q} + \mathbf{G}) + \frac{4 \pi Z e^2 (\mathbf{q} + \mathbf{G} \cdot \mathbf{G})}{3 \Omega_a r_C |\mathbf{q} + \mathbf{G}|^5} \times \{ r_C \cdot |\mathbf{q} + \mathbf{G}| \cos (r_C \cdot |\mathbf{q} + \mathbf{G}|) - 3 \sin (r_C |\mathbf{q} + \mathbf{G}|) \} \quad (3 \cdot 10)$$

となり, 有効なポテンシャルの体積変化は,

$$\Omega \frac{d}{d\Omega} V_{\text{eff}} (G_{220}) = \Omega \frac{d}{d\Omega} v_a^* (G_{220}) + \frac{2 v_a^* (G_{111})}{\epsilon (G_{110}) - \epsilon (G_{001})} \left\{ \Omega \frac{d}{d\Omega} + \frac{1}{3} \right\} \cdot v_a^* (G_{111}) \quad (3 \cdot 11)$$

となり, (2・8) 式のボンド電荷の体積変化は,

$$Q \frac{d}{d\Omega} Q = \left\{ \frac{4}{3} + \frac{d \ln |V_{\text{eff}} (\mathbf{G}_{220})|}{d \ln \Omega} + \frac{\Omega}{v_a^* (\mathbf{G}_{111})} \frac{d}{d\Omega} v_a^* (\mathbf{G}_{111}) \right\} Q \quad (3 \cdot 12)$$

として導かれる。

(3・11) 式, 及び, (3・12) 式の値は, 表 1 の値を使うと, $d \ln E_g / d \ln \Omega \simeq -0.14$, 及び $d \ln Q / d \ln \Omega \simeq 1.63$ の数値が得られる。この結果を, 表 2 に示す。

表 2 ; バンドギャップ, ボンド電荷とそれらの体積変化率 ;

	$E_g = 2 V_{\text{eff}} $	$\frac{d \ln E_g}{d \ln \Omega}$	Ω	$\frac{d \ln Q}{d \ln \Omega}$
理 論 値	2.56	- 0.14	0.022	1.63
Heine Jones の値 ¹⁰⁾	6.75	- 0.79	0.095	2.69
パラメーター値			0.083	4.74
実 験 値	6.53 ^{19) 20)}	- 0.447 ²¹⁾		2.82 ^(a)

パラメーター値； 格子振動及び Gruneisen 定数の計算に使った最適値，(a)バンド＝ギャップの体積変化値として実験値を使って，Heine Jones 理論¹⁰⁾に従って計算した値。

(バンド＝ギャップの単位； 10^{-12} erg)

Shawポテンシャルを使って計算したボンド電荷の体積変化値が，正值として得られた点は，§ 1 の推察通りなので，X点での音響型横波振動の Gruneisen 定数の負値が，理論的に予想される。しかしながら，表 2 を見てわかるように，理論値は，実験値に較べ，かなりのへだたりがあるから，格子振動の計算には，ボンド電荷をパラメーターに取って，分散関係を求め，そして，Gruneisen 定数の計算には，ボンド電荷の体積変化をパラメーターに取って， $\langle r \rangle$ を実験と合わせる方法で，パラメーターの最適値を決定する。

§ 4； Si の振動子の分散関係

α 成分のイオン変位は， $\mathbf{R}^0(\ell)$ を，第 ℓ 番目単位胞内の κ 番目のイオンの平衡位置ベクトルと定義しておくと，

$$u_{\alpha}(\ell) = R_{\alpha}(\ell) - R_{\alpha}^0(\ell) \quad (4.1)$$

として定まる。低温でのこの変位は，十分小さいので，(2.16) 式の自由エネルギーは，変位の巾展開が行えるから，調和振動子のハミルトニアンは，

$$H = F_0(\mathbf{R}^0) + \frac{1}{2M} \sum_{\ell\kappa\alpha} P_{\alpha}^2(\ell) + \frac{1}{2} \sum_{\ell\kappa\alpha} \sum_{\ell'\kappa'\beta} \left[\frac{\partial^2 F}{\partial R_{\alpha}(\ell) \partial R_{\beta}(\ell')} \right]_0 \times u_{\alpha}(\ell) \cdot u_{\beta}(\ell') \quad (4.2)$$

として定まる。 $F_0(\mathbf{R}^0)$ は，イオンの擬集エネルギーであり， $P_{\alpha}(\ell)$ は，イオンの α 成分の運動量であり，記号 $[]_0$ は，イオンの平衡位置の函数を意味する。

イオン変位のフーリエ展開は， α 成分の偏向 $e_{\alpha}(\mathbf{q})$ を使うと，

$$u_{\alpha}(\ell) = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{\mathbf{q}} e_{\alpha}(\mathbf{q}) \cdot \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}^0(\ell)) \quad (4.3)$$

として表わせるから、ハミルトニアン \mathcal{H} の運動方程式を解いた後の分散関係を決定する永年方程式は、

$$| \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa\kappa'} - D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_{\kappa\kappa'}) | = 0 \quad (4.4)$$

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_{\kappa\kappa'}) = \frac{1}{NM} \sum_{\ell\kappa} \sum_{\ell'\kappa'} \left[\frac{\partial^2 F}{\partial R_{\alpha}(\ell) \partial R_{\beta}(\ell')} \right]_0 \cdot \exp [i \mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}^0(\ell) - \mathbf{R}^0(\ell'))] \quad (4.5)$$

として導かれる。

(2.16)式の断熱ポテンシャル内の η は、任意パラメーターなので、 $\eta \rightarrow \infty$ にとると、(2.16)式内の実空間部分は、ゼロになる結果、(4.5)式のダイナミカルマトリックスは、簡単に、

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_{\kappa\kappa'}) = \frac{1}{M} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} C_{\alpha\beta}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) - \frac{1}{M} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} C_{\alpha\beta}(\mathbf{G}) (1 + \exp(i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r})) \quad (4.6)$$

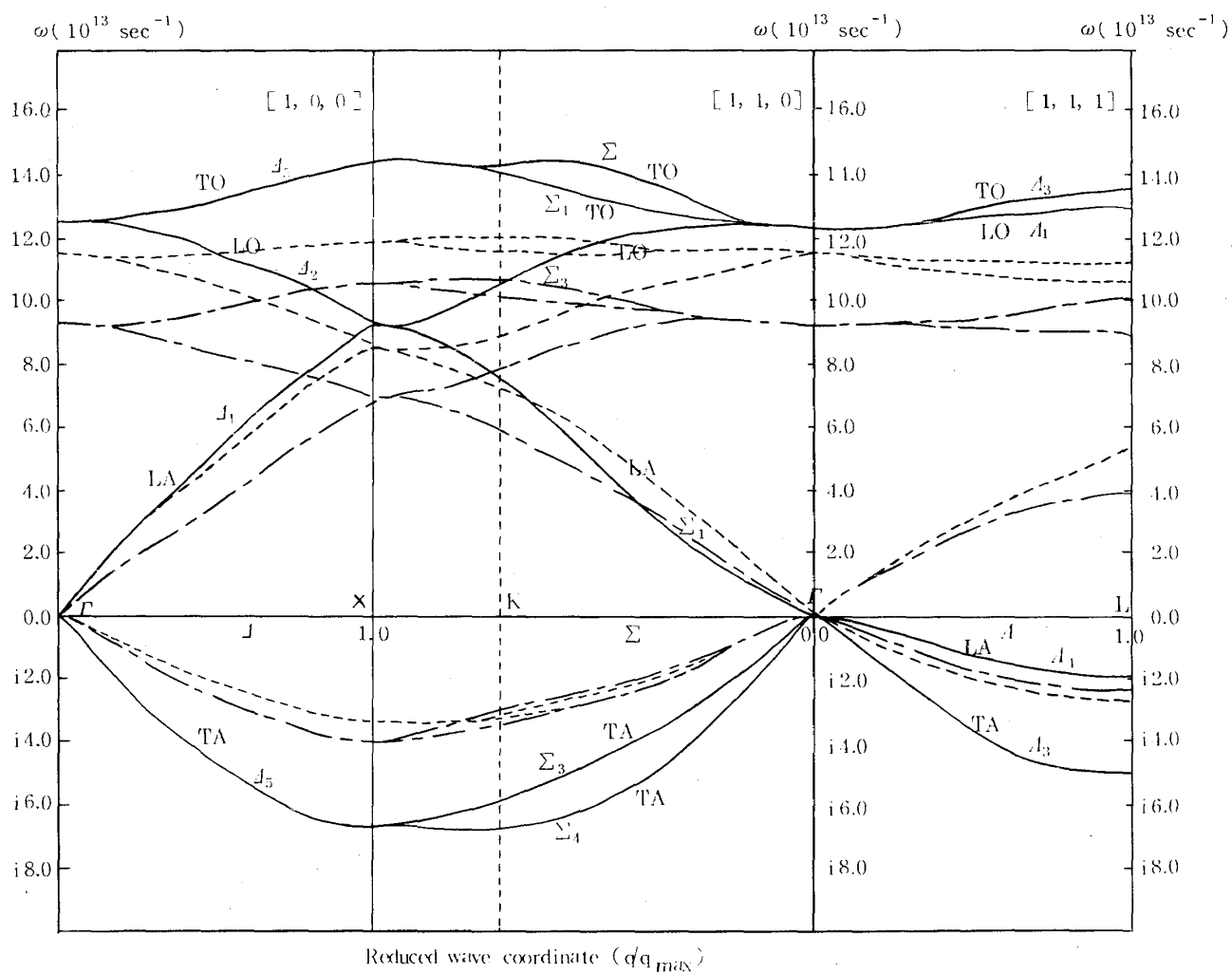
$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_{\kappa\kappa'}) = \frac{1}{M} \sum_{\mathbf{G} = 0} C_{\alpha\beta}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \exp(i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (4.7)$$

として定まる。断熱ポテンシャル内の波数依存項から生じる力は、

$$\begin{aligned} C_{\alpha\beta}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = & \left[v_{i-i}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) + 2 v_{i-b}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot S_b(\mathbf{G}) \right. \\ & + v_{b-b}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot |S_b(\mathbf{G})|^2 \\ & - \frac{\epsilon_H^*(\mathbf{q} + \mathbf{G}) - 1}{(1 - f_H^*(\mathbf{q} + \mathbf{G})) \cdot v_{e-e}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \epsilon_H^*(\mathbf{q} + \mathbf{G})} |v_{e-i}(\mathbf{q} + \mathbf{G})| \\ & \left. + v_{e-b}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot |S_b(\mathbf{G})|^2 \right] \cdot (q + G)_\alpha \cdot (q + G)_\beta \quad (4.8) \end{aligned}$$

として求まるから、(4.4)式の永年方程式が、解けることになる。

バンド電荷の値として、 $Q = 0.0$ に取った時の自由電子モデルでの分散曲線を、第2図の実線で示しておいた。注意すべき点は、(2.14)式に矛盾しないように、 Z^* で計算しなければいけないことである。



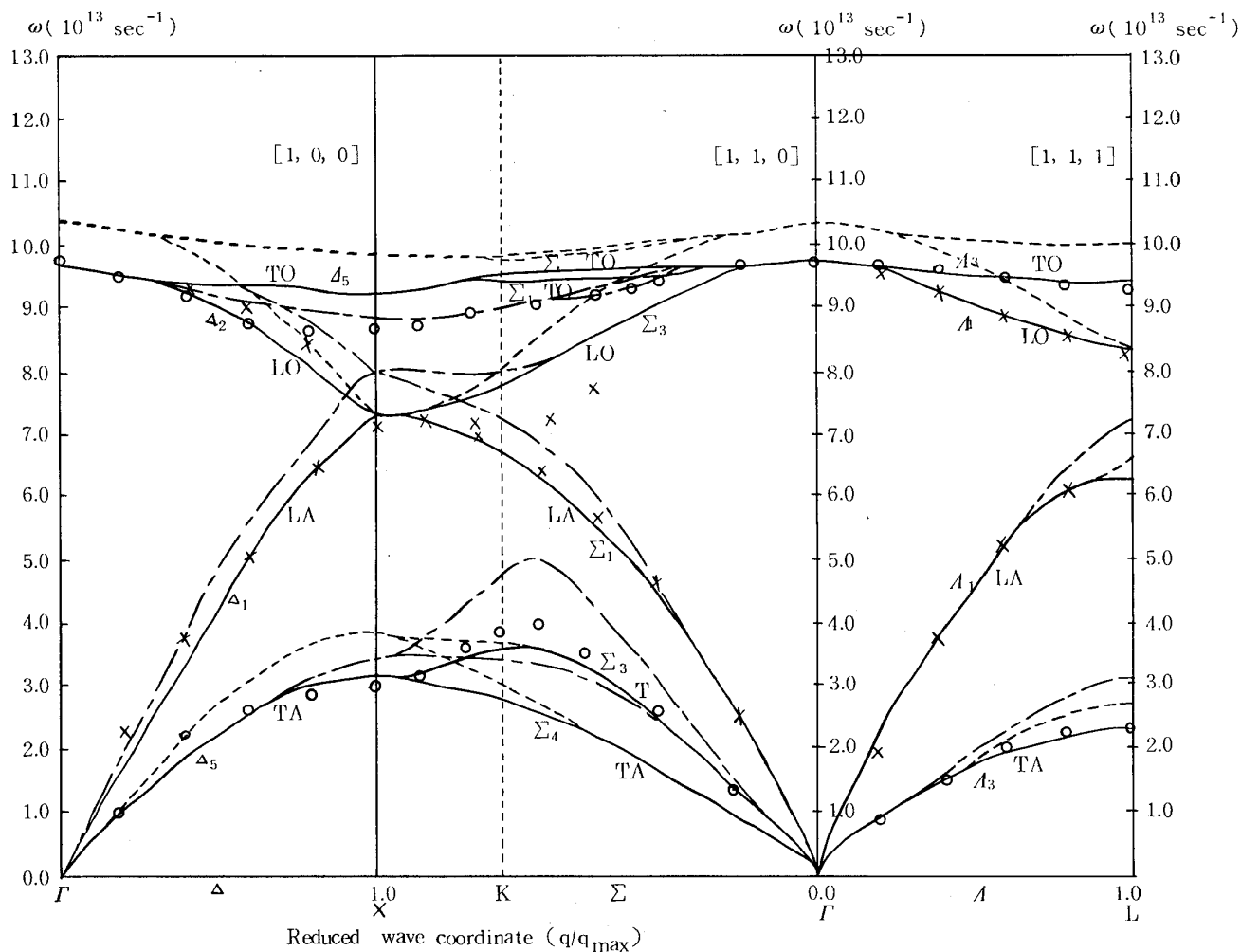
第 2 図； 自由電子モデルの分散曲線

実線； 現在の計算

破線； R. M. Martin の結果⁸⁾

残線； T. Soma の結果²³⁾

一方、ボンド電荷の値として、 $Q = 0.083$ に取った時の分散曲線を、第 3 図の実線で示しておいた。



第3図； Siの分散曲線

実線； 現在のボンド電荷モデルの理論曲線

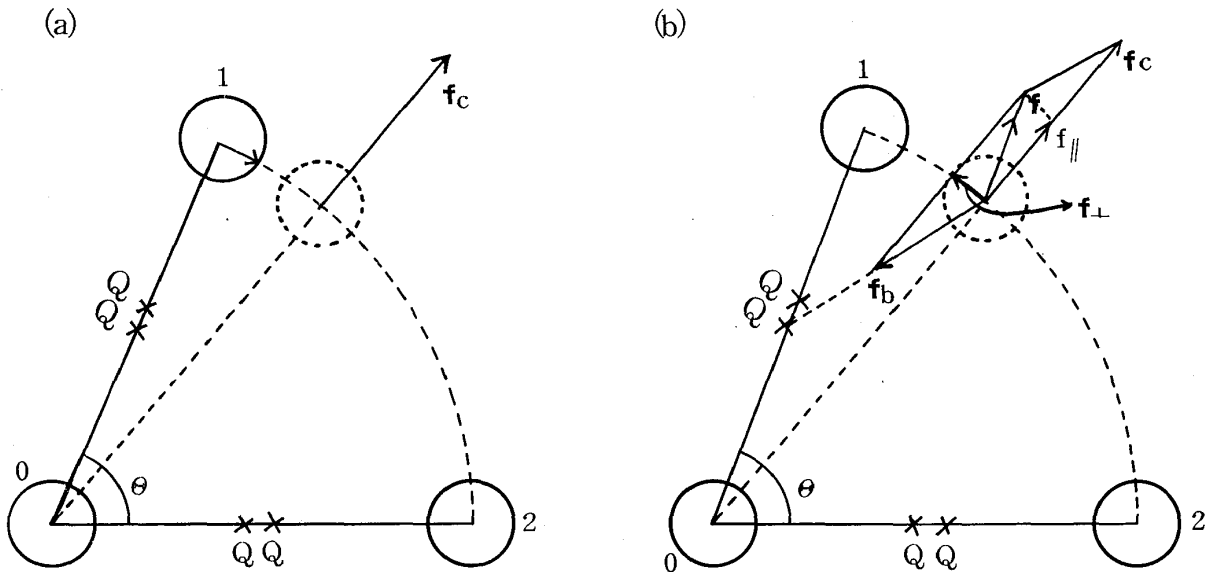
破線； R. M. Martinの結果⁸⁾

残線； T. Somaの結果²³⁾

離散点； G. Dollingの中性子非弾性散乱の実験²²⁾

双方の図の比較から、音響型横波振動の振動数は、ボンド電荷の相互作用を考慮して初めて安定化する事実がわかる。

そこで、ダイヤモンド構造の特性をふまえて、ボンド電荷が、X点での音響型横波振動の振動数ではたす役割を物理的に考えてみよう。



第4図； X点の音響型横波振動の変位様式

- (a) 最近接イオン間に中心力が働く様子
 (b) 最近接イオンの斥力とボンドイオン間の引力
 \mathbf{f}_\perp ；音響型横波振動の変位に対する復元力

X点でのこの音響型横波振動の仕方は、第4図のように、第0, 1, 2番目イオンからなる三体イオンのはる面内のボンド角(θ)を変化させる振動に対応する。第4図の(a)のように、最近接イオン間に、中心力としての斥力(\mathbf{f}_c)が、1イオン及び、2イオンにはたらいたとしても、この振動の変位に対する復元力ではないから、この振動は不安定となる。それ故、第2図中のX点での音響型横波振動数は、純虚数になると解釈される。

一方、第4図の(b)のように、最近接イオン間の midpoint に、ボンド電荷が置かれ、しかも、周囲のイオン変位と関係なく、平衡点に固定されているモデルを考える。このモデル計算が、第3図の結果である。このモデルに於いて、1イオンに働く力(\mathbf{f})は、イオンボンド間に働く引力(\mathbf{f}_B)とイオン間の斥力(\mathbf{f}_C)の和として、

$$\mathbf{f} = \mathbf{f}_C + \mathbf{f}_B$$

と定義される。この力(\mathbf{f})を、第0番目イオンと1番目イオンを結ぶ動径方向の力(f_\parallel)と、それに垂直な力(\mathbf{f}_\perp)に分割できる。この垂直力の方角は、この音響型横波振動の変位に対して、常に、逆向する復元力である。それ故、第3図中のX点での音響型横波振動数は、ボンド電荷があるために、正になると解釈される。

従って、ボンド電荷、即ち、 $S \cdot P^3$ 共鳴が、X点でののはさみ振動に対する復元力と考えられるから、ヴァレンスモデルの $S \cdot P^3$ 共鳴のために生じるボンド角力、即ち、三体力は、ボンド電荷モデルに於いて、このボンド電荷の幾可学的な配置と、ボンド電荷自身がになっているために、ボンド電荷を通じての相互作用力を、三体力と言って良い根拠が、ここにある。

以上の議論から、ボンド電荷量を増やすと、 $T \cdot A$ モードの振動数は、一般に、高くなる事実が、良く、理解される。しかし、 $T \cdot A$ モード以外の振動数は、このボンド電荷量の変化に、余り影響を受けない点が特徴である。

だから、ボンド電荷の $Q = 0.083$ の値は、G. Dolling の中性子非弾性散乱から得た分散曲線と、なるべく一致するように決めた最適値である。この値は、Heine Jones の計算した表 2 中の $Q_{HJ} = 0.095$ 値に近い値が得られ、従来の理論値と矛盾しないことがわかる。

唯、実験と不一致な点は、 ΓX 方向の $L \cdot O$ モードと $T \cdot O$ モードの交叉と、 $\Gamma K X$ 方向の $L \cdot O$ モードの $K \cdot X$ 領域の振動数であり、これらの点は、現在のボンド電荷モデルでは、改善できない。

表 3 ; 弾性定数 (単位 ; $10^{12} \text{ dyn cm}^{-2}$) と圧縮率 (κ)

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{11} - C_{12}$	$\frac{1}{\kappa} = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$
理 論 値	1.32	1.12	0.42	0.20	1.19
R. M. Martin ⁸⁾	1.66	0.96	0.75	0.70	1.19
T. Soma ²³⁾	1.50	0.66	0.50	0.84	1.94
実 験 値 ²²⁾	1.66	0.64	0.80	1.02	1.98

§ 5 ; Gruneisen 定数, 比熱と平均化された Gruneisen 定数

平均化された Gruneisen 定数は,

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty h(\omega) \cdot C_V \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) d\omega / \int_0^\infty g(\omega) \cdot C_V \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) d\omega \quad (5 \cdot 1)$$

$$C_V(x) = \left(\frac{x}{2} \right)^2 / \left(\sinh \frac{x}{2} \right)^2 \quad (5 \cdot 2)$$

$$g(\omega) = \frac{1}{6N} \sum_{j\mathbf{q}} \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{q})) \quad (5.3)$$

$$h(\omega) = \frac{1}{6N} \sum_{j\mathbf{q}} r_j(\mathbf{q}) \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{q})) \quad (5.4)$$

として定義される。ここで使った C_V は、定積比熱であり、 $g(\omega)$ は、振動スペクトラムであり、 $h(\omega)$ は、Gruneisen 定数 ($r_j(\mathbf{q})$) の重みがかかった分布函数である。

§ 4 で求めた分散曲線を基礎にして、これらの諸量の数値計算を行う。

(i) Gruneisen 定数

規準振動に対応する一連の固有ベクトル (\mathbf{v}) を使うと、規準振動 2 乗振動数は、

$$\omega^2 = \mathbf{v}^{-1} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{v} \quad (5.5)$$

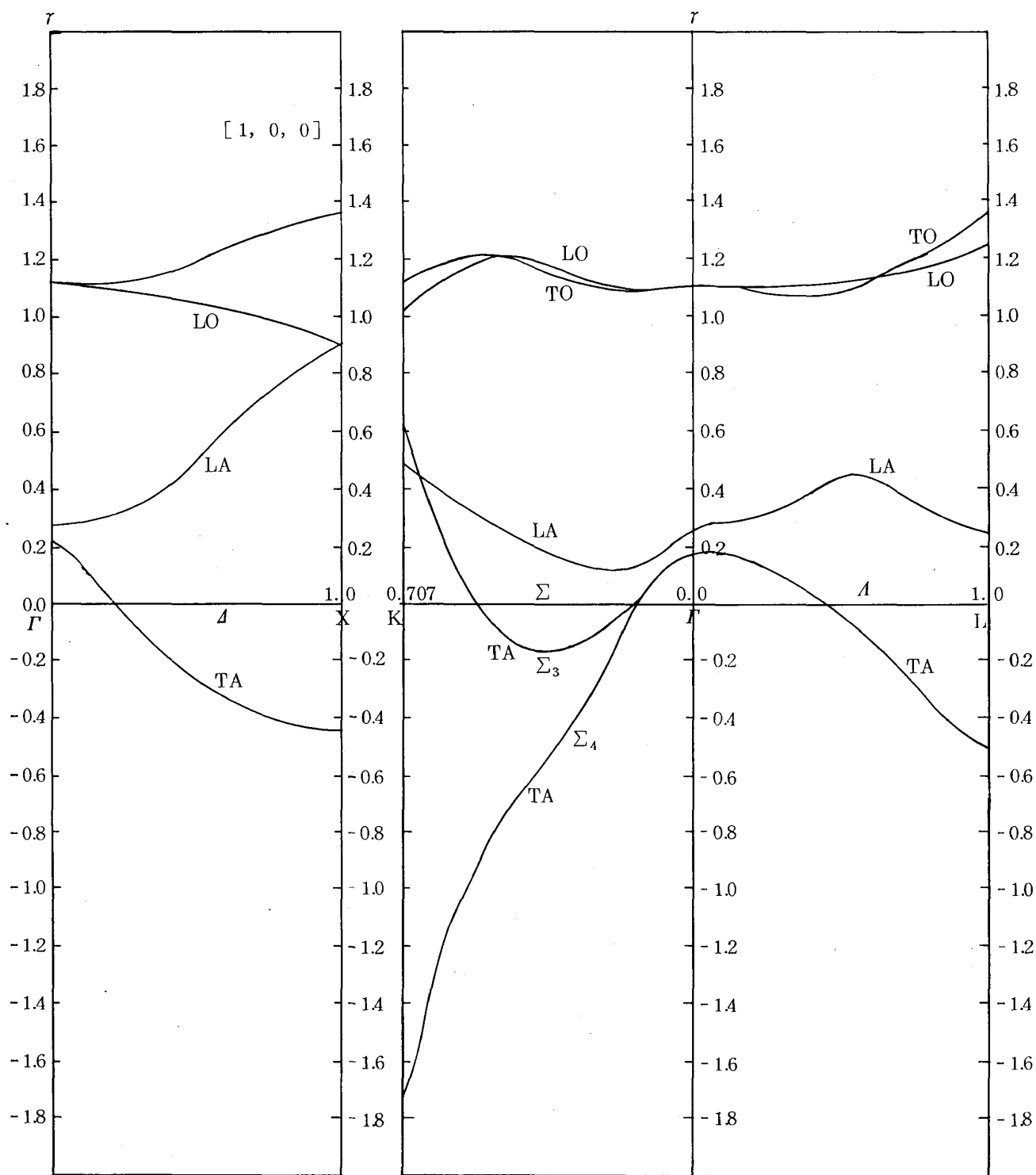
として求まるから、Gruneisen 定数のマトリックス表現が、

$$r = \frac{\Omega}{2\omega^2} \cdot \frac{d\omega^2}{d\Omega} = \frac{\Omega}{2\omega^2} \cdot \mathbf{v}^{-1} \cdot \frac{d\mathbf{D}}{d\Omega} \cdot \mathbf{v} \quad (5.6)$$

として得られる。(5.6) 式の最後の関係は、一般的に証明できる。

(5.6) 式は、このダイナミカル=マトリックス要素の体積変化がわかれば、Gruneisen 定数を数値的に計算できる関係式である。このダイナミカル=マトリックス要素の体積変化は、(3.6) ~ (3.12) 式の体積変化に注意すれば、複雑ではあるが、簡単に、計算が行える。

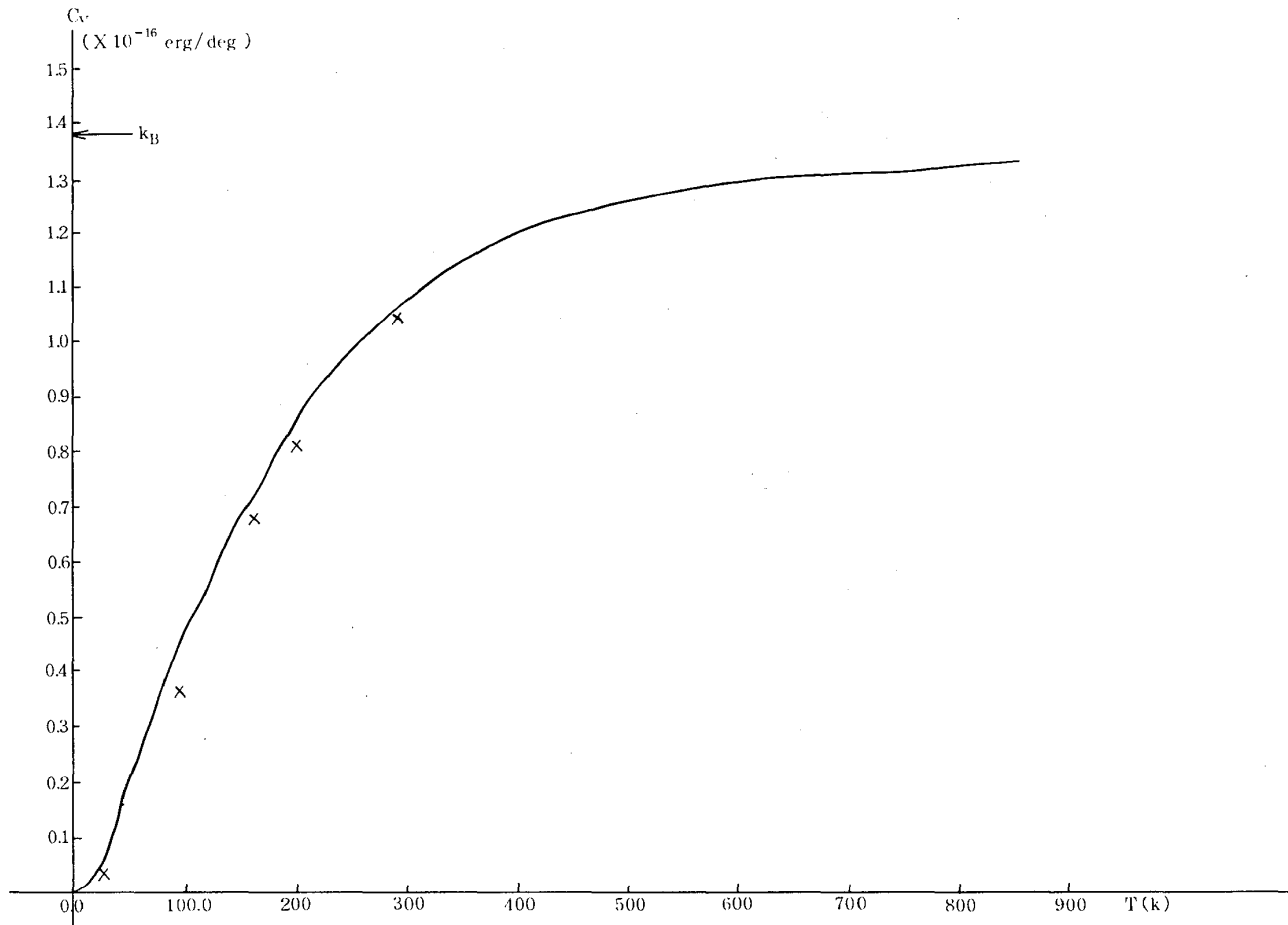
ボンド電荷の体積変化値として、 $d \ln Q / d \ln \Omega = 4.74$ の場合の Gruneisen 定数の数値計算結果を、図 5 で示す。

第5図； ΓX , ΓK , ΓL 方向の Gruneisen 定数

この図から、長波長での Gruneisen 定数の各々は、 $r_{TA}(0) = 0.22$ ， $r_{LA}(0) = 0.28$ ，と $r_{LO}(0) = r_{TO}(0) = 1.12$ となり、短波長では、 $r_{TA}(q)$ が、負になるが、他のモードの Gruneisen 定数は正である。

従って、 $r_{TA}(q)$ が、短波長で負になる事実が、 $\langle r \rangle$ の負の温度依存性の原因として考えられる。

(ii) 比 熱



第 6 図； イオン当りの比熱

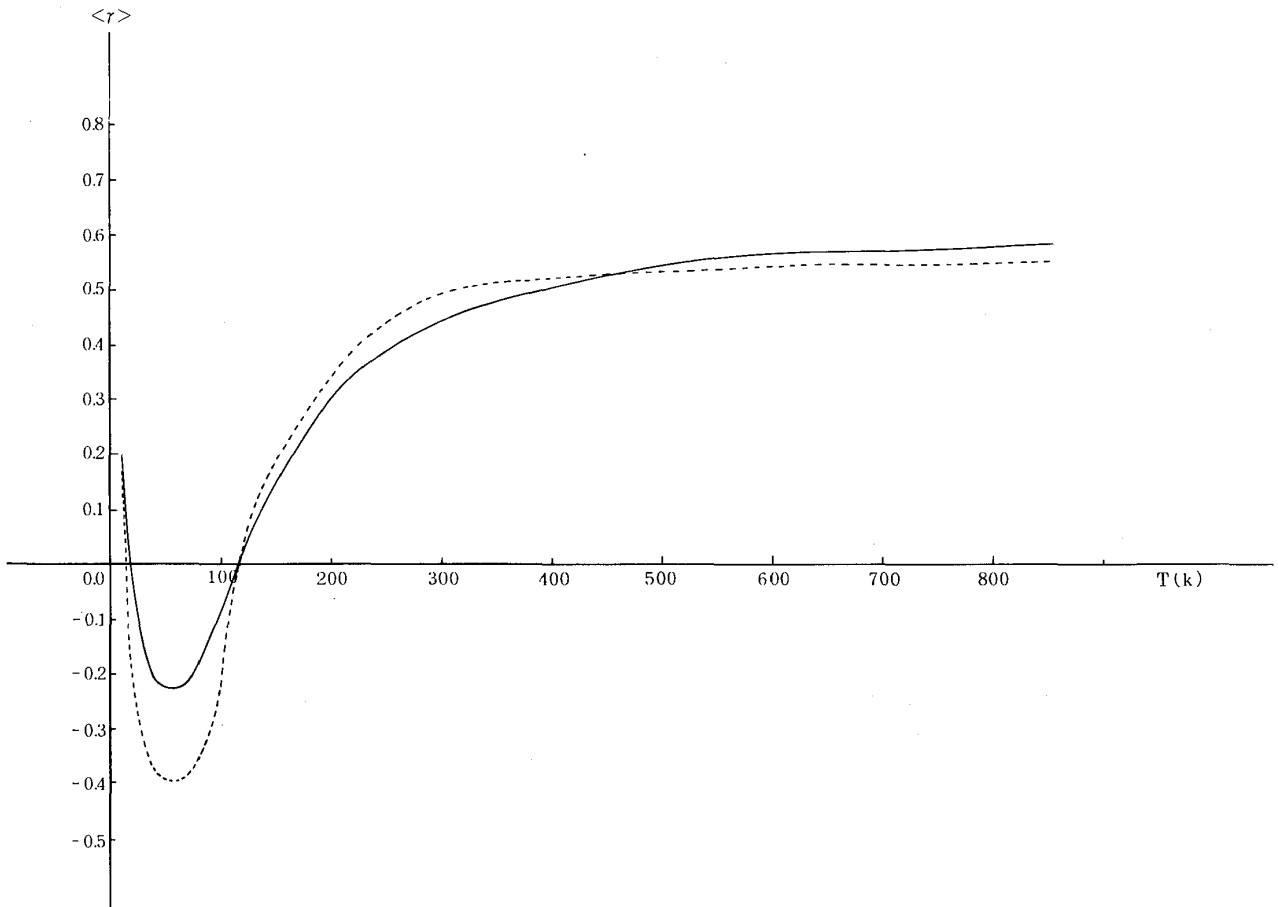
実線； 現在の理論曲線

離散点； yu chang の実験

§ 4 の振動の分散関係と、Phillips の内挿公式^{24) 25)} から計算した振動スペクトラムを使って、イオン当りの比熱の数値計算を行うと、図 6 の数値計算結果は、yu= Chang 等²⁶⁾ の得た実験と非常に良く一致する。

(iii) 平均化された Gruneisen 定数

以上の議論を使うと、ボンド電荷のパラメーター値として、 $Q = 0.082$ を取り、そして、ボンド電荷の体積変化率のパラメーター値として、 $d \ln Q / d \ln \Omega = 4.74$ の値を取った場合の $\langle r \rangle$ の数値計算が実行でき、その結果を、図 7 で示した。



第 7 図； 平均化された Gruneisen 定数

実線； 理論曲線

破線； R. H. Call 達の実験曲線²⁾

この温度依存性は、 $T = 0^\circ K$ で、 $\langle r \rangle \simeq 0.26$ 、 $T = 50^\circ K$ まで、 $\langle r \rangle$ は、単調に減少し、最小値 $\langle r \rangle = -0.20$ に達してから、再び、 $50^\circ K < T < 400^\circ K$ まで単調に増加し、それ以上の温度で、 $\langle r \rangle = 0.58$ になる。この計算値の温度依存性は、R. H. Call 達²⁾の得た実験結果と全温度領域にわたって良く一致していることが知られる。

次に、ボンド電荷値を固定し、ボンド電荷の体積変化が、Gruneisen 定数中ではたす役割を調べると、 $d \ln Q / d \ln \Omega = 0.0$ の値に取った時、 $r_{TA}(q)$ 及び、他の Gruneisen 定数も全て、全波数領域で正となり、 $\langle r \rangle$ は、全温度領域で正になる。 $d \ln Q / d \ln \Omega = 4.74$ の値の時、Gruneisen 定数は、図 5 の結果が得られ、 $\langle r \rangle$ の温度依存性は、図 7 の結果になる。 $d \ln Q / d \ln \Omega$ の値を、さらに増せば、 $r_{TA}(q)$ の波数依存性の形状を保って、全体的に減少し、他の Gruneisen 定数の値は、この体積変化に余り影響を受けない。従って、 $\langle r \rangle$ の温度依存性は、図 7 の形状を保ちながら、全体にわたって減少

石田郁二

する。それ故、 $\langle r \rangle$ の温度依存性を適確に示す最適値が、 $\frac{d \ln Q}{d \ln \Omega} = 4.74$ である。この最適値は、表 2 を見てわかるように、バンドギャップの体積変化値として実験値を使い、Heine = Jonines 理論に従って計算した $\frac{d \ln Q}{d \ln \Omega} = 2.82$ の値と比較する時、1.6 ~ 1.7 倍大きいことがわかる。

§ 6 : 結論と討論

平均化された Gruneisen 定数の温度依存性を調べることは、ポテンシャルの非調和性を調べることと等価なので、ボンド電荷とその体積変化の最適値を独立に選んだ二ヶのパラメーターを含む現在のボンド=電荷モデルは、シリコン結晶内の真のポテンシャルを非常に良く近似していると考えられるはずである。

そこで、現在のボンド電荷モデルに於けるボンド電荷の役割を考える時、音響型横波振動の振動数が安定化するために、ボンド電荷を、絶対に必要とすることが、図 2 と図 3 の比較から知られる。

従って、 $[1, 0, 0]$ 方向に伝播する振動数は、

$$\omega_{TA}^2(q) = Q \cdot f(q) - \omega_{fr}^2(q) > 0 \quad (6.1)$$

と表わせる。 $\omega_{fr}^2(q) > 0$ は、図 2 の自由電子の音響型横波振動の 2 乗振動数の大きさであり、 $Q \cdot f(q)$ は、ボンド電荷を通じての相互作用の 2 乗振動数として定義され、しかも、 $f(q)$ は、ボンド電荷に独立な量として定義する。

音響型横波振動の Gruneisen 定数は、

$$\Omega \frac{d}{d\Omega} \omega_{TA}^2(q) = \left\{ Q \cdot \Omega \frac{d}{d\Omega} f(q) - \Omega \frac{d}{d\Omega} \omega_{fr}^2(q) \right\} + f(q) \cdot \Omega \cdot \frac{d}{d\Omega} Q \quad (6.2)$$

として定まり、 $f(q)$ 及び $\omega_{fr}^2(q)$ は、ほゞ、クーロン相互作用のフーリエ成分と考えて良いから、これの体積変化値は、

$$\Omega \frac{\partial}{\partial \Omega} f(q) < 0 \quad (6.3)$$

$$\Omega \frac{d}{d\Omega} \omega_{fr}^2(q) < 0 \quad (6.4)$$

の符号をしていると考えられる。

これらの関係を使って、§ 5 の最後の内容を解析してみよう。

$\frac{d \ln Q}{d \ln \Omega} = 0$ の時、 $r_{TA}(q)$ が、波数と独立に、正となる事実は、

$$Q \cdot \Omega \frac{d}{d\Omega} f(q) - \Omega \frac{d}{d\Omega} \omega_{fr}^2(q) < 0 \quad (6 \cdot 5)$$

の関係を満足しなければいけない。しかも、 Γ 点とX点のそれを比較すると、 $r_{TA}(\Gamma) > r_{TA}(X) > 0$ から、

$$Q \cdot \Omega \frac{d}{d\Omega} f(\Gamma) - \Omega \frac{d}{d\Omega} \omega_{fr}^2(\Gamma) < Q \cdot \Omega \frac{d}{d\Omega} f(X) - \Omega \frac{d}{d\Omega} \omega_{fr}^2(X) \quad (6 \cdot 6)$$

の関係が知れる。この関係が成立する理由は、図 2 と図 3 の比較から、 Γ 点近傍で

$$\left\{ Q \cdot \Omega \frac{\partial}{\partial q} f(q) - \Omega \frac{\partial}{\partial q} \omega_{fr}^2(q) \right\}_{q=\Gamma} > 0 \quad (6 \cdot 7)$$

の関係と、短波波側での値は、

$$\left\{ Q \cdot \Omega \frac{\partial}{\partial q} f(q) - \Omega \frac{\partial}{\partial q} \omega_{fr}^2(q) \right\} \Big|_{q=x} \simeq 0 \quad (6 \cdot 8)$$

の関係から予測される。

次に、ボンド電荷の体積変化値を、徐々に増加させると、 $r_{TA}(q)$ は、波数と独立に、一様に減少する事実と、 $\frac{d \ln Q}{d \ln \Omega} = 4.74$ の値に取った図 5 の波数依存性から、長波長の $r_{TA}(q)$ が正になるためには、

$$Q \cdot \Omega \frac{d}{d\Omega} f(\Gamma) - \Omega \frac{d}{d\Omega} \omega_{fr}^2(\Gamma) + f(\Gamma) \cdot \Omega \frac{d}{d\Omega} Q < 0 \quad (6 \cdot 9)$$

の関係を満足しなければいけないし、又、短波長での $r_{TA}(q)$ が、負になるためには、

$$Q \cdot \Omega \frac{d}{d\Omega} f(X) - \Omega \frac{d}{d\Omega} \omega_{fr}^2(X) + f(X) \cdot \Omega \frac{d}{d\Omega} Q > 0 \quad (6 \cdot 10)$$

の関係を満足しなければならない。

(6・9)と(6・10)の関係を、同時に満足させるボンド電荷の体積変化値は、(6・6)式の不等式から、確かにあることが知られる。

さらに、ボンド電荷の体積変化値を増やすと、長波長で、

$$Q \cdot \Omega \frac{d}{d\Omega} f(\Gamma) - \Omega \frac{d}{d\Omega} \omega_{fr}^2(\Gamma) + f(\Gamma) \cdot \Omega \frac{d}{d\Omega} Q > 0 \quad (6 \cdot 11)$$

石田郁二

の不等式に変わるために、 $r_{TA}(q)$ は、全波数で、負となり、 $\langle r \rangle$ は、低温で、負に変化する。

以上の議論から、図5の $r_{TA}(q)$ が、長波長で正で、短波長で負になる事実は、バンド電荷の体積変化値が、適切な正值であるためと結論される。図5から図7の $\langle r \rangle$ の温度依存性の仕方を考えてみると、次のようになる。

低温では、 $r_{TA}(q)$ と、 $r_{LA}(q)$ の長波長が、 $\langle r \rangle$ に効いてくるために、 $\langle r \rangle$ は正值となり、温度が上昇すると、T. Aモードの振動スペクトラムが、他のモードのそれに比べ、いちぢるしく大きな値を持ったために、このモードが、 $\langle r \rangle$ に、主に効き、 $\omega_{TA}(\omega)$ は、振動数、即ち、温度の増加に伴ない減少するから、 $\langle r \rangle$ は、減少し、最小値に達する。さらに、温度を上げると、T. Aモード以外のモードが、 $\langle r \rangle$ に効いてくるために、再び正值になると解釈される。

次に、バンド電荷の体積変化値が、何故、正になるかを考えてみよう。

表1の数値を使うと、(2・9)式は、 $V_{\text{eff}}(G_{220}) = -1.48$ となり、(3・11)式は、 $\Omega \frac{d}{d\Omega} V_{\text{eff}}(G_{220}) = 0.35$ となるから、バンド=ギャップの体積変化値は、 $d \ln |V_{\text{eff}}(G_{220})| / d \ln \Omega = -0.14$ として計算される。

一方、(2・8)式のバンド電荷は、干渉項、即ち、

$$C(G_{111}) = \frac{|v_a^*(G_{111})|}{\epsilon(G_{110}) - \epsilon(G_{001})} \quad (6 \cdot 12)$$

と、バンド電荷を構成するイオン当りの電子数、即ち、イオン当りのフェルミ当りのフェルミ面密度 $n_e^a(\epsilon_F)$ と、S. P³ 共鳴に伴なう電子エネルギーの低下値 ($|V_{\text{eff}}(G_{220})|$) の積として

$$N_b = n_e^a(\epsilon_F) |V_{\text{eff}}(G_{220})| \quad (6 \cdot 13)$$

定義されるから、

$$Q = C(G_{111}) \cdot N_b / 16 \sqrt{2} \quad (6 \cdot 14)$$

として書き直せる。これの体積変化を調べると、 $d \ln C(G_{111}) / d \ln \Omega = 1.11$ と $d \ln N_b / d \ln \Omega = 0.52$ の値が得られるから、表2の $d \ln Q / d \ln \Omega = 1.63$ の値を得る。 $d \ln Q / d \ln \Omega$ の符号は、主に、 $1/\epsilon_F$, $1/\epsilon(G)$, と $C(G_{111})$ の正の体積変化値によ

って決定されるから、波動函数の干渉効果は、系の熱膨張に際して、電子の運動が不活発になるためにおき易くなっていると結論される。逆の場合も、簡単に解釈できる。この符号に対する物理的解釈が、 $\langle r \rangle$ の負温度依存性の起源の本質を説明する点である。

現在のボンド電荷モデルの理論には、2ケのパラメーターが含まれており、それらのパラメーターは、ボンド電荷とそれの体積変化である。 $Q = 0.082$ のボンド電荷値は、図3の分散曲線の T. A モードと実験値が、最っとも良く一致するように決めたパラメーター値であり、J. C. Phillips²⁷⁾ 及び、Heine = Jones のボンド電荷値¹⁰⁾ と、ほぼ、一致することが表2からわかるので、これは物理的に考えて意味をなす値である。一方、 $d \ln Q / d \ln \Omega = 4.74$ のパラメーター値は、ボンド電荷とは、独立に、 $\langle r \rangle$ の温度依存性を説明するために使った最適値なので、表2の実験値の1.6～1.7倍値ではあるが、本来の意味での観測手段がないと考えてよいから、この値は物理的に意味ある量と考えられる。

しかしながら、表2中の理論値とパラメーター値のこの差異は、Shaw = ポテンシャルから出発したボンド電荷モデル理論の欠陥と考えられる。

それから、現在の2ケのパラメーターを含むボンド電荷モデルに於いて、 $\langle r \rangle$ の温度依存性の説明できない点は、 $T = 50^{\circ} \text{K}$ 近傍の最小値が、実験値よりも大きい点である。この点は、ボンド電荷に運動の自由度をもたせるならば²⁸⁾ 幾分、改善されるかもしれない。

最後に、Geの負膨張係数について考えると、振動子、及び電子の分散関係は、Siのそれに非常に良く似ている事実から、現在のボンド電荷モデルで、説明できると思われる。

この問題に関して、終止御指導していただいた松原先生、小野寺先生、吉光先生、町田さんに、深く感謝する次第です。

石田郁二

appendix A

一般に、(2・13)式の擬ハミルトニアンを、(2・15)式の波動関数で、簡単に第二量子化できるが、ここでは自由電子密度のゆらぎを考慮したハミルトニアンに限定して、断熱ポテンシャルを求める。

低温でのハミルトニアンは、

$$\begin{aligned}
 H = & 2 \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_0} \epsilon(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\ell\kappa} \sum_{\ell'\kappa'} \frac{Z^2 e^2}{|\mathbf{R}_{(\kappa)}^{(\ell)} - \mathbf{R}_{(\kappa')}^{(\ell')}|} \\
 & + \sum_{\ell\kappa} \sum_{\mathbf{k}=k_0}^{k_F} \int v_{e-i}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{(\kappa)}^{(\ell)}) \ll \phi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) b(\mathbf{r}) \gg d\mathbf{r} \\
 & + \sum_{\ell\kappa} \sum_{\mathbf{p}=0} \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_0} \int \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^+(\mathbf{r}) v_{e-j}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{(\kappa)}^{(\ell)}) \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \cdot a_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^+ a_{\mathbf{k}} \\
 & + \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_0} \sum_{\mathbf{p}=0} \sum_{\mathbf{k}'=k_0}^{k_F} \int \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^+(\mathbf{r}) v_{e-e}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \ll \phi_{\mathbf{k}'}^+(\mathbf{r}') b(\mathbf{r}') \gg d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
 & \cdot a_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^+ a_{\mathbf{k}} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}=k_0}^{k_F} \sum_{\mathbf{k}'=k_0}^{k_F} \int \ll \phi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) b(\mathbf{r}) \gg v_{e-e}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \ll \phi_{\mathbf{k}'}^+(\mathbf{r}') b(\mathbf{r}') \gg d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_0} \sum_{\mathbf{k}'=0}^{k_0} \sum_{\mathbf{p}=0} \int \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^+(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}'-\mathbf{p}}^+(\mathbf{r}') v_{e-e}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}') \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
 & \cdot a_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^+ a_{\mathbf{k}'-\mathbf{p}}^+ a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}} \tag{A・1}
 \end{aligned}$$

$$\sum_{\mathbf{k}=k_0}^{k_F} \ll \phi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) b(\mathbf{r}) \gg = \sum_{\ell\kappa\rho} Q \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\kappa\rho}^{(\ell)}) \tag{A・2}$$

として表わせる。(A・2)式の簡略記号は、(2・7)式そのものなので、これを(A・1)式に代入すると、ボンド電荷モデルのハミルトニアンが、

$$H = 2 \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_0} E(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\ell\kappa} \sum_{\ell'\kappa'} \frac{Z^2 e^2}{|\mathbf{R}_{(\kappa)}^{(\ell)} - \mathbf{R}_{(\kappa')}^{(\ell')}|}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\ell \kappa} \sum_{\ell' \kappa'} v_{i-b}(\mathbf{R}(\ell) - \mathbf{r}_{\kappa'}^{\ell'}) + \frac{1}{2} \sum_{\ell \kappa \rho} \sum_{\ell' \kappa' \rho'} v_{b-b}(\mathbf{r}_{\kappa \rho}^{\ell} - \mathbf{r}_{\kappa' \rho'}^{\ell'}) \\
& \quad (\ell \kappa \rho \neq \ell' \kappa' \rho') \\
& + \sum_{\ell \kappa} \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_0} \frac{1}{V} \int v_{e-i}(\mathbf{r} - \mathbf{R}(\ell)) d\mathbf{r} + \sum_{\ell' \kappa' \rho'} \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_0} \frac{1}{V} \int v_{e-b}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\kappa' \rho'}^{\ell'}) d\mathbf{r} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_0} \sum_{\mathbf{k}'=0}^{k_0} \frac{1}{V^2} \int v_{e-e}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
& + \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_0} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \{v_{e-i}(\mathbf{P}) + v_{e-b}(\mathbf{P})\} \cdot \mathbf{S}(\mathbf{P}) \cdot a_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^+ a_{\mathbf{k}} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_0} \sum_{\mathbf{k}'=0}^{k_0} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} v_{e-e}(\mathbf{P}) \cdot a_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^+ a_{\mathbf{k}'-\mathbf{p}}^+ a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}} \quad (\text{A} \cdot 3)
\end{aligned}$$

$$v_{b-i}(\mathbf{R}(\ell) - \mathbf{r}_{\kappa'}^{\ell'}) = Q \cdot v_{e-i}(\mathbf{R}(\ell) - \mathbf{r}_{\kappa'}^{\ell'}) \quad (\text{A} \cdot 4)$$

$$v_{b-e}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\kappa \rho}^{\ell}) = Q v_{e-e}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\kappa \rho}^{\ell}) = \frac{Q e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\kappa \rho}^{\ell}|} \quad (\text{A} \cdot 5)$$

$$v_{b-b}(\mathbf{r}_{\kappa \rho}^{\ell} - \mathbf{r}_{\kappa' \rho'}^{\ell'}) = Q^2 \cdot v_{e-e}(\mathbf{r}_{\kappa \rho}^{\ell} - \mathbf{r}_{\kappa' \rho'}^{\ell'}) \quad (\text{A} \cdot 6)$$

として得られる。このハミルトニアン内の静電的なクーロン相互作用項を、Fucksの方法¹⁵⁾で取り扱いたいために、(A・3)式のハミルトニアンを、次のように分割する。

$$H = H^{\text{es}} + \Delta H + H_{e-i} + H^g \quad (\text{A} \cdot 7)$$

H^{es} は、静電的なクーロン相互作用エネルギー部分で、イオン電荷とボンド電荷が、一様な負電荷 $(-Z^* e / \Omega_a)$ にひたっているとして、

$$\begin{aligned}
H^{\text{es}} = & \frac{1}{2} \sum_{\ell \kappa} \sum_{\ell' \kappa'} \frac{Z e^2}{|\mathbf{R}(\ell) - \mathbf{R}(\ell')|} - \sum_{\ell \kappa} \sum_{\ell' \kappa' \rho'} \frac{Z Q e^2}{|\mathbf{R}(\ell) - \mathbf{r}_{\kappa' \rho'}^{\ell'}|} \\
& \quad (\ell \kappa \neq \ell' \kappa') \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\ell \kappa \rho} \sum_{\ell' \kappa' \rho'} v_{b-b}(\mathbf{r}_{\kappa \rho}^{\ell} - \mathbf{r}_{\kappa' \rho'}^{\ell'}) - \sum_{\ell \kappa} \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_0} \frac{1}{V} \int \frac{Z e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}(\ell)|} d\mathbf{r}
\end{aligned}$$

$$+ \sum_{\ell' \kappa' \rho'} \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_0} \frac{1}{V} \int v_{e-b}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\kappa' \rho'}^{\ell'}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_0} \sum_{\mathbf{k}'=0}^{k_0} \frac{1}{V^2} \iint v_{e-e}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (\text{A} \cdot 8)$$

と定義する。

(A・8) 式内の第二項と第四項に、Shaw ポテンシャル型のクーロン相互作用の代りに、クーロンポテンシャルを使ったので、それから生じる補正エネルギーとして、 F_1 を

$$\begin{aligned} \Delta H = F_1 = & \sum_{\ell \kappa} \sum_{\ell' \kappa' \rho'} \left[v_{e-b}(\mathbf{R}(\ell) - \mathbf{r}_{\kappa' \rho'}^{\ell'}) + \frac{Z Q e^2}{|\mathbf{R}(\ell) - \mathbf{r}_{\kappa' \rho'}^{\ell'}|} \right] \\ & + \sum_{\ell \kappa} \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_0} \frac{1}{V} \int \left\{ v_{e-i}(\mathbf{r} - \mathbf{R}(\ell)) + \frac{Z e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}(\ell)|} \right\} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{A} \cdot 9)$$

と定義する。(A・9) 式の第一項は、イオンから見たボンド電荷位置が、Shaw ポテンシャルのイオン芯の半径外にあるので、完全に消失する。従って、(A・9) 式の第二項から、(2・36)式が導かれる。

H_{e-i} は、有効な電子イオン相互作用と、電子間のクーロン相互作用の和として、

$$\begin{aligned} H_{e-i} = & \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_0} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} a_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^+ a_{\mathbf{k}} \cdot \{ v_{e-i}(\mathbf{P}) + v_{e-b}(\mathbf{P}) \cdot S_b(\mathbf{P}) \} \cdot S(\mathbf{P}) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_0} \sum_{\mathbf{k}'=0}^{k_0} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} a_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^+ a_{\mathbf{k}'-\mathbf{p}}^+ a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}} \cdot v_{e-e}(\mathbf{P}) \end{aligned} \quad (\text{A} \cdot 10)$$

と定義される。これから、バンド構造エネルギーが計算される。

H_g は、価電子バンド内の電子運動エネルギー、即ち、

$$F_g = H_g = 2 \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_0} \varepsilon(\mathbf{k}) \quad (\text{A} \cdot 11)$$

のみであるが、一般に、この電子ガスエネルギーは、この運動エネルギー以外に、電子間のクーロン相互作用を通じての交換エネルギー、及び、高次の相関エネルギーが含まれており、この効果を考慮した結果が、(2・35)式である。

(i) 静電的なクーロン相互作用エネルギー

Fucksの方法に従って、イオン電荷、ボンド電荷と電子の様な負電荷間にはたらくクーロンエネルギーを計算すると、このエネルギーは、

$$F^{\text{st}} = F_{\text{I-I}} + F_{\text{I-B}} + F_{\text{B-B}} \quad (\text{A} \cdot 12)$$

として導かれるから、これを、(2・17)，(2・20)，と(2・23)式に分割できる。一様な電子の負電荷のクーロン相互作用エネルギーが、ゼロになる理由は、次のようにして証明できる。

第 ℓ 番目単位胞内の κ イオンに所属するイオンセル内の \mathbf{r} 位置のポテンシャルは、Ewaldの方法によって、波数依存のポテンシャル ($\phi^{(1)}(\mathbf{r})$) に分割できる。これは、

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi^{(1)}(\mathbf{r}) + \phi^{(2)}(\mathbf{r}) \quad (\text{A} \cdot 13)$$

$$\phi^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \tilde{S}(\mathbf{P}) \cdot \frac{4\pi}{\Omega P^2} \cdot \exp(-\mathbf{P}^2/4\eta^2) \quad (\text{A} \cdot 14)$$

$$\begin{aligned} \phi^{(2)}(\mathbf{r}) = & \sum_{\ell' \kappa'} (Ze)_{\kappa} \frac{\text{erf}\{\eta |\mathbf{r} - \mathbf{R}(\ell)_{\kappa}| \}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}(\ell)_{\kappa}|} \\ & - \sum_{\ell' \kappa' \rho'} (Qe)_{\kappa' \rho'} \frac{\text{erf}\{\eta |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\kappa' \rho'}^{\ell'}| \}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\kappa' \rho'}^{\ell'}|} \\ & - \sum_{\ell' \kappa'} \frac{Z^* e}{\Omega_{\alpha}} \int \frac{\text{erf}\{\eta |\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}(\ell')_{\kappa'}| \}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}(\ell')_{\kappa'}|} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (\text{A} \cdot 15)$$

$$\begin{aligned} \tilde{S}(\mathbf{P}) = & \frac{1}{N} \sum_{\ell \kappa} (Ze)_{\kappa} \exp\{i\mathbf{P}(\mathbf{r} - \mathbf{R}(\ell)_{\kappa})\} \\ & - \frac{1}{N} \sum_{\ell' \kappa' \rho'} (Qe)_{\kappa' \rho'} \exp\{i\mathbf{P}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\kappa' \rho'}^{\ell'})\} \\ & - \frac{1}{N} \sum_{\ell' \kappa'} \frac{Z^* e}{\Omega_{\alpha}} \int \exp\{i\mathbf{P} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}(\ell')_{\kappa'})\} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (\text{A} \cdot 16)$$

として定義される。(A・14)，(A・16)式の τ 積分は、単位胞 ℓ 番目内の κ 番目のイオンに属するイオンセルの電子座標に関するセル積分である。

イオンセルで定義された電子のクーロンエネルギーは、(A・13)式を使うと、

$$E_e = - \frac{1}{2} \frac{Z^* e}{\Omega_a} \int \Phi(\tau) d\tau \quad (A \cdot 17)$$

として表わされる。(A・13)式を(A・17)式に代入すると、(A・17)式のセル積分は、構造因子中に格子和が含まれるために、これを使うと、系全体の積分に拡張できる結果積分値は、 $\mathbf{P} = 0$ の時のみ、有限値となる。(A・13)式内の波数和は、 $\mathbf{P} = 0$ を除外しているから、この項がゼロになる。

従って、(A・16)式は、

$$\begin{aligned} E_e &= - \frac{1}{2} \frac{Z^* e}{\Omega_a} \int \Phi^{(1)}(\tau) d\tau \\ &= - \frac{Z^* e}{2\Omega_a} \sum_{\ell\kappa} (Ze)_\kappa \int \frac{\text{erf}(\eta |\tau - \mathbf{R}^{(\ell)}_\kappa|)}{|\tau - \mathbf{R}^{(\ell)}_\kappa|} d\tau \\ &\quad + \frac{Z^* e}{2\Omega_a} \sum_{\ell\kappa\rho} (Qe)_{\kappa\rho} \int \frac{\text{erf}(\eta |\tau - \mathbf{R}^{(\ell)}_\kappa|)}{|\tau - \mathbf{r}^{(\ell)}_{\kappa\rho}|} d\tau \\ &\quad + \frac{Z^* e}{2\Omega_a} \sum_{\ell\kappa} \frac{Z^* e}{\Omega} \int \frac{\text{erf}(\eta |\tau - \tau' - \mathbf{R}^{(\ell)}_\kappa|)}{|\tau - \tau' - \mathbf{R}^{(\ell)}_\kappa|} d\tau' d\tau \quad (A \cdot 18 \cdot 1) \end{aligned}$$

$$= - \frac{Z^* e}{2\Omega_a} \{Z - 4Q - Z^*\} \cdot \int_0^\infty \frac{\text{erf}(\eta |\mathbf{r}|)}{|\mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad (A \cdot 18 \cdot 2)$$

$$= 0 \quad (A \cdot 18)$$

となって、一様な負電荷のクーロンエネルギーが、ゼロとわかる。(A・18・1)の二重積分は、いずれもセル積分であり、(A・18・2)の \mathbf{r} 積分は、系全体の空間積分である。

(ii) バンド構造エネルギー

(A・10)式のハミルトニアン内の有効な電子イオン相互作用に、電子密度のゆらぎを、自己無撞着に考慮することを考える。そこで、仮りに電子密度のゆらぎを自己無撞着に取り入れた有効な電子イオン相互作用のポテンシャルが、 $\tilde{v}(\mathbf{P})$ として求まったとすると、それによってもたらされる電子密度のゆらぎは、

$$\Delta \rho(\mathbf{P}) = \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_0} \langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^+ a_{\mathbf{k}} \rangle = \tilde{v}(\mathbf{P}) \cdot \chi(\mathbf{P}) \quad (\text{A} \cdot 19)$$

として求まり、ここで使われた電氣的な感受率は、

$$\chi(\mathbf{P}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_0} \frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon(\mathbf{k} + \mathbf{p})} \quad (\text{A} \cdot 20)$$

と書かれ、又、誘電率は、

$$\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{P}) = 1 - v_{e-e}(\mathbf{P}) \cdot \chi(\mathbf{P}) \quad (\text{A} \cdot 21)$$

として定義される。従って、(2・29)式は、(A・29)式は、(A・20)式の \mathbf{k} 和を行なう際に、等方的なバンドギャップと無視する自由電子近似で計算した結果である点に注意しなければならない。

電子密度のゆらぎを自己無撞着に考慮した有効ポテンシャルは、

$$\tilde{v}(\mathbf{P}) = \{ v_{e-i}(\mathbf{P}) + v_{e-b}(\mathbf{P}) \cdot S_b(\mathbf{P}) \} + v_{e-e}(\mathbf{P}) \cdot \Delta \rho(\mathbf{P}) \quad (\text{A} \cdot 22)$$

として決定されるから、(A・10)式のハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} H_{e-i}(\mathbf{P}) &= \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_0} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} v_{e-i}(\mathbf{P}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^+ a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_0} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} v_{e-e}(\mathbf{P}) \cdot \Delta \rho(\mathbf{P}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^+ a_{\mathbf{k}} \\ &= \sum_{\mathbf{k}=0}^{k_0} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \tilde{v}(\mathbf{P}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^+ a_{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (\text{A} \cdot 23)$$

となる。従って、これを単純金属のバンド構造エネルギー計算と同じ方法で、振動論の二次計算を行い、そして、電子密度のゆらぎから生じる自己エネルギー補正を行うと、バンド構造エネルギーは、

$$\begin{aligned} E_{\text{band}} &= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \tilde{v}(\mathbf{P})^2 \cdot \chi(\mathbf{P}) + \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \int_0^{\Delta \rho(\mathbf{p})} v_{e-e}(\mathbf{P}) \cdot \Delta \rho(\mathbf{P}) \cdot d(\Delta \rho(\mathbf{P})) \\ &= -\frac{N}{2} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \frac{\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{P}) - 1}{v_{e-e}(\mathbf{P}) \cdot \epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{P})} |v_{e-i}(\mathbf{P}) + v_{e-b}(\mathbf{P}) S_b(\mathbf{P})|^2 |S(\mathbf{P})|^2 \end{aligned} \quad (\text{A} \cdot 24)$$

として導かれる。

参 考 文 献

- 1) D. F. Gibbon; *Phy. Rev.* **12**, 136, (1958)
- 2) R. H. Carr, R. D. McCammon and G. K. White; *Phil. Mag.*, 157, (1965)
- 3) Jayant S. Shah and M. E. Straumanius; *Solid state Commu.*, 10, 159, (1972)
- 4) T. Matubara; (1963) Note on the Negative thermal expansion coefficient of Si and Ge. (unpublished)
- 5) Arthur, Bienenstock; *Phill. Mag.*, 755, (1964)
- 6) G. Dolling and R. A. Cowleg; *Proc. Phy. Soc.* 88, 463, (1966)
- 7) Robert. M. Pick and Morel. H. Cohen and Richard. M. Martin; *Phy. Rev.*, **B1**, 910, (1970)
- 8) Richard. M. Martin; *Phy. Rev.*, **186**, 871 (1969)
- 9) W. Shaw and R. Pynn; *Proc. Phy. Soc.*, 2, 2071, (1969)
- 10) V. Heine and R. O. Jones; *J. P. C.*, 2, 719, (1969)
- 11) M. Born and R. Oppenheimer; *Ann. Phy.*; **81**, 457, (1962)
- 12) Marvin. L. Cohen and Volher Heine; *Solid state physics.* vol 28 (Academic Press Inc, New York 1970)
- 13) D. R. Penn; *Phy. Rev.* **128**, 2093, (1962)
- 14) J. Hubbard; *Proc. Phy. Soc.* **243**, 336, (1957)
- 15) Fucks; *Proc. Roy. Soc.* **151**, 585, (1935), 153, 622, (1936)
- 16) W. A. Harrison; *Pseudo-potential in the theory of metal.* (W. A. Benjamin, Inc, New, York 1966)
- 17) D. Pines; *Solid state physics* (1963)
- 18) I. V. Abarenkov and V. Heine; *Proc. Phy. Soc.*, 529, (1965)
- 19) D. Brust; *Phy. Rev.* **134**, 1337, (1964)
- 20) M. L. Cohen and J. K. Bergstresser; *Phy. Rev.* **141**, 789, (1966)
- 21) D. F. Gills and G. J. Hill; *Proc. Phy. Soc.*, 367, (1963)
- 22) G. Dolling; *Inelastic scattering of neutron in solid and liquid* (International atomic energy agency, Vieana 1963) vol II, P 37.
- 23) T. Somma and A. Morita; *J. Phy. Soc. Japan*; **32**, 38, (1972)
- 24) J. C. Phillips; *Phy. Rev.* **104**, 1263, (1956)
- 25) F. A. Johnson and R. London; *Proc. Phy. Soc.* 277, (1964)

- 26) Yu=Chang and Hsish; J. Chem. Phy, **22**, 306, (1954)
- 27) M. H. Cohen and J. C. Phillips, Phy Rev. **124**, 1818, (1961)
- 28) W. Cochran; Proc. Roy. Soc; **253**, 260, (1959)